

COLOR TONER

Patent Number: JP6266152
Publication date: 1994-09-22
Inventor(s): KITANI RYUJI; others: 02
Applicant(s): KONICA CORP
Requested Patent: ☐ JP6266152
Application Number: JP19930052488 19930312
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/09
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To provide a color toner giving an image free from image roughness and having a stable color tone over a long period of time at the time of forming a full-color image by incorporating colorant-contg. resin particles and specified org. fine particles.

CONSTITUTION:This color toner contains colorant-contg. resin particles, inorg. fine particles having 30-150nm vol. average particle diameter and org. fine particles having 50-200nm vol. average particle diameter made of a resin having ≥ 200 deg.C outflow start temp. Since the inorg. and org. fine particles are used in combination as coarse additives, the embedding of the additives is suppressed and physical adhesive strength is further reduced because the org. fine particles having high adhesive property account for a large part of the number of the coarse additive particles present on the toner surface. Since the org. fine particles are hardly embedded owing to its elasticity, they are effective in suppressing the embedding of the inorg. fine particles. As a result, this toner has stabilized electrostatic chargeability and further stabilized developing property as compared with a system using only inorg. fine particles.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-266152

(43) 公開日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int. Cl. ⁵
G03G 9/08
9/09

識別記号

F I

G03G 9/08

372

361

374

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-52488

(22) 出願日 平成5年(1993)3月12日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 木谷 龍二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 小林 義彰

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 白勢 明三

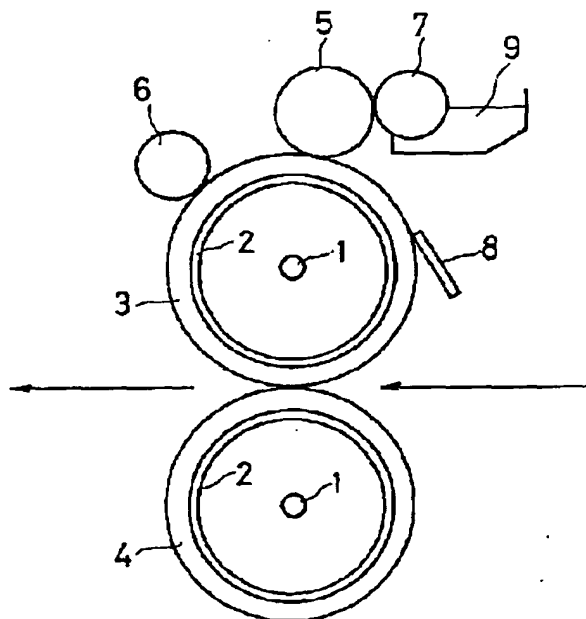
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 カラートナー

(57) 【要約】

【目的】 長期に亘り帯電性、色調が安定性であり、転写性、耐静電オフセット性の良好なカラートナーの提供。

【構成】 着色剤含有の樹脂粒子と、体積平均粒径が30～150nmの無機微粒子及び流出開始温度が200℃以上である樹脂よりなり体積平均粒径が50～200nmの有機微粒子とをカラートナーに含有させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤含有の樹脂粒子と、体積平均粒径が30～150nmの無機微粒子及び流出開始温度が200℃以上である樹脂よりなり体積平均粒径が50～200nmの有機微粒子を含有してなるカラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真用のカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、複写機に於いて、2色以上もしくはフルカラー画像複写技術が急速に伸びつつあり、様々な検討及び実用化がなされている。一般に、フルカラー画像の形成は、イエロー、マゼンタ、シアン、必要に応じてブラックなど、最低3色の基本となる色に分解し重ね合わせるにより行うが、重ね合せ比率が異なると色調が大きく変化するため、常に重ね合せ比率を一定に保つ必要がある。そのため、単色現像トナー量が一定に保てるように現像トナー量を支配する帯電量を長期に亘って安定化させる必要がある。

【0003】また、マルチカラー、フルカラーいずれの場合も、潜像形成体上の潜像を各単色トナーで複数回現像し、かつ既成の他の色の画像を乱さないように、潜像形成体に形成した単色トナー像層を一旦中間転写体に一層ずつ転写してゆき、改めて紙等の転写材に再転写する方法が行われてきた。しかしながら、この方法は装置が大型化し、色ずれを起し易い。このような問題を解決するため、潜像形成体に対して現像剤を非接触の状態に保ちながら単一のトナー像を現像して行き、潜像形成体上に全カラートナー像層を重ね合せた後、中間転写体を用いることなく直接紙等の転写材に一括転写し、定着する方法が提案されている。しかし、潜像形成体に対して現像剤を非接触状態にすると、トナー、キャリア間の物理的接着力が現像を阻害し始め、現像トナー量が減少し、濃度不足を招く。このような問題を解決するため、交番電界をかけ無機微粒子を添加し物理的接着力を低減させる方法が提案されている（特開昭62-182775号）。この方法を用いると、確かに初期的には現像性は向上するが、経時的には外添剤のトナー内への埋没等により現像性が低下し、画像濃度の低下を引起す。

【0004】また、潜像形成体上に多層現像して一括転写する方法では、紙等へ一括転写するまでのトナー、潜像形成体間の接触時間が長くなり、トナー、潜像形成体間の静電的引力、物理的接着力が増大し転写不良が生じる。

【0005】一方、定着ローラ表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラ表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムなどで形成し、更にその表面にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの様な離型性の良い液体の薄膜

でローラ表面を被覆することが行われている。特に、フルカラー画像においては光沢のある画像が求められているため、シリコンオイルを微量塗布した方法が用いられている。しかし、シリコンオイルを微量塗布したために、ローラ表面が部分的に正に帯電し、圧着ローラ表面上に負帯電性のトナーが、静電的付着力によって付着して発生する静電オフセットに対しては、無機微粒子単独の系では効果がなく、耐静電オフセット性の向上が望まれている。

- 10 【0006】このような帯電態様が関与する現象には更に有機微粒子を用いる試みがなされており、有機微粒子（20～200nm）を用いることにより帯電の立ち上がり応答性、帯電の安定性、かぶり防止性をあげ（特開平4-9865号）、また有機微粒子（50～5000nm）の添加により、クリーニング不良、トナーフィルミング、画像濃度低下やかぶりを防止すること（特開平2-3172号）が開示されており、更に軟化点がバインダよりも高く、140℃以下である有機微粒子を用い、低温定着性、耐ブロッキング性、耐オフセット性、クリーニング性、静電オフセット性
- 20 性を改良（特開平4-44052号）する技術、バインダと逆極性に帯電する有機微粒子と正、負の摩擦帯電部位を有するシリカを混用し、環境依存性が少なく、摩擦帯電性を安定ならしめる（特開平4-142558号）技術等が開示されている。

【0007】しかしかかる問題に対して、未だ充分な解決方法は見いだされていない。

【0008】

- 【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記情況に照し、フルカラー画像形成に於いて、長期に亘って画像あれのない安定した色調の画像を実現し、また、装置の小型化及び色ずれ防止に有利な非接触多重現像・一括転写プロセスに於いて、長期に亘り、安定した色調の画像を実現し、良好で安定した転写性を実現し、定着に於いても、良好な耐静電オフセット性を実現する静電荷現像剤及び画像形成方法を提供しようとするものである。
- 30

【0009】

- 【課題を解決するための手段】前記本発明の目的は、着色剤含有の樹脂粒子と、体積平均粒径が30～150nmの無機微粒子及び流出開始温度が200℃以上である樹脂よりなり体積平均粒径が50～200nmの有機微粒子とを含有してなるカラー現像剤によって解決された。
- 40

【0010】尚本発明の態様は2成分系現像剤を用いる非接触現像法においても最も効果を発揮する。

【0011】更に、本発明について具体的に説明する。2成分現像剤では、帯電性を確保するために、一般に外添剤を用いる。帯電性はキャリアと接する外添剤最表面に支配され、外添剤の表面の帯電性を制御することによりコントロールできるが、外添剤の粒径が小さすぎたり、外部からの衝撃によりトナー中に埋没したりすると、トナー表面とキャリアが接触し、トナーの帯電性が

50

関与しはじめ、帯電性のばらつきが生じ、また接触に伴う物理的付着の増大によって画像濃度低下を引き起す。

【0012】従って、外部からの衝撃に対してトナー内に埋没しにくい大粒径の外添剤を用いることで埋没は低減できる。しかし、無機微粒子単独では、帯電性は確保できるが、比重が重い固着されにくく、物理的付着力を低減できるほどの個数を加えられない。また、有機微粒子単独では、比重が軽いトナーへの付着力は増大するが、帯電性は確保できない。従って、単一の外添剤では、帯電性の安定化、及び画像濃度の安定化をはかるのが難しい。

【0013】これに対し、本発明の如く、大粒径の外添剤として、無機微粒子と有機微粒子を併用することで、粒径が大きくなったことによる外添剤の埋没の緩和に加え、トナー表面に存在する大粒径の外添剤の個数を、付着性の高い有機微粒子で稼ぐことができるため、いつもの物理的付着力の低減がはかれる。さらに、有機微粒子は、弾性力により埋没されにくいため、無機微粒子の埋没を緩衝する効果がある。以上の結果として、トナーの帯電性を安定させ、さらに無機微粒子単独の系に比べ現像性を安定させる効果が非常に大きくなる。

【0014】その効果は2つの外添剤の粒径に大きく関係しており、十分な効果を発揮するためには、無機微粒子としては、体積平均粒径が30nm以上、150nm以下であることが必要である。無機微粒子の粒径が30nm未満では外添剤の埋没が生じ、帯電量変化及びトナーキャリア間の物理的接着力の変化による画像濃度変化が生じる。また、一括転写に於いては転写不良も発生する。150nmより大きい範囲では外添剤の自重と物理的付着力のバランスが悪く、トナー表面から離脱し機内汚染や潜像形成体表面の汚染を招く。帯電量の制御は、例えば、微粒子の選択、チタンカップリング剤やシランカップリング剤などの微粒子の表面処理剤の選択により制御できる。

【0015】有機微粒子としては、体積平均粒径が50nm以上、200nm以下であることが必要である。有機微粒子の粒径が50nm未満では、外添剤の埋没が生じる。200nmより大きい範囲では、トナーへの付着性の低下に加えて、無機微粒子の帯電を阻害するため、現像に必要な帯電量が得られない。さらに、有機微粒子のフローテストに於ける流出開始温度が200℃未満であると、外部からの衝撃により有機微粒子が変形し、無機微粒子の埋没も促進され、帯電量が安定に推移せず、物理的付着力が増大する。さらに、定着ローラにオイルを微量塗布した熱ローラ定着方式に於いても、トナーが紙に定着される際に、有機微粒子と一緒に溶けて静電オフセットを防止する効果が得られない。本発明に於ける、有機微粒子の流出開始温度は、フローテストCFT-500C（島津製作所製）を用いて測定されたものであり、1cm³の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながらプランジャにより20kg/cm²の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから

押し出すようにした時に、試料がノズルより流出を開始する温度である。

【0016】本発明に係る前記外添剤の添加量は樹脂粒子100部に対して、無機微粒子は0.5～5.0部、有機微粒子は0.1～5.0部が好ましい。前記の添加量下限未満では、添加量不足のため物理的付着力の低減にはつながらない。また、上限を超えると、外添剤がトナーに固着されないため、遊離外添剤が多くなり機内汚染や潜像形成体表面の汚染を招く。

【0017】本発明に係る無機、有機微粒子外添剤の体積平均粒径は、粒度分布測定装置ELS-800（大塚電子（株）製）により粒度分布を測定し、体積平均粒径を出したものである。

【0018】本発明に用いられる着色剤含有の樹脂粒子としては、特に限定されず種々の樹脂を用いることができる。例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン・アクリル共重合体樹脂、ポリエステル樹脂等をあげることができるが、耐埋没性の観点からポリエステル樹脂が好ましい。

【0019】本発明に用いられる着色剤としては、各種染料を用いることができる。前記樹脂粒子に対する含有量は、充分に着色しかつ離脱等の汚染を起こさぬ様、1.0～10.0wt%が好ましい。

【0020】必要に応じて、離型剤、荷電制御剤を添加しても良い。

【0021】本発明に用いられる無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の微粒子を挙げることができるが、その帯電性及び比重から、シリカ微粒子が好ましい。更に、環境依存性の観点から疎水化処理されていることが好ましい。また、流動性を改善するために、他の無機微粒子を添加混合しても良い。

【0022】有機微粒子は、ラジカル重合性単量体を重合することによって容易に合成できる。さらに流出開始温度を200℃以上とするためには、軟化点の高い有機微粒子を用いると良いが、重合時に、架橋剤を添加することで容易に軟化点は上昇し、流出開始温度が200℃以上のものが得られる。

【0023】重合に用いるモノマーの成分としては、次の各モノマーが挙げられる。

【0024】即ち、スチレン及びその誘導体に代表されるような芳香族ビニル系化合物、含窒素ビニル系化合物、付加重合体不飽和カルボン酸類とアルキルアルコールから誘導されるエステル化物、例えば、メタアクリル酸アルキルエステル等のモノマーから誘導されるものが挙げられる。

【0025】架橋剤としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグ

リコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタニスリトールテトラメタクリレート等の多価アルコールメタクリレート類、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多価アルコールアクリレート類、ジビニルベンゼン等の多官能ビニルベンゼン類、その他を単独もしくは組合せて用いることができる。好ましい使用量は全モノマーの総量に対して0.1~30wt%である。本発明の有機微粒子の製造方法は各種重合法により作成することができるが球形の微粒子を得るためにはエマルジョン重合、ソープフリーエマルジョン重合、サスペンション重合以外にも上記各種重合または溶液重合、バルク重合等により得られた重合体を溶剤に溶解した後スプレードライ法により造粒した粒子などが好ましく、粒径制御性、形状制御性の観点からエマルジョン重合がさらに好ましい。

【0026】本発明に於いて、2成分現像剤を調査する場合には、上記トナー、無機微粒子及び有機微粒子とともに、キャリアを用いる。

【0027】キャリアとしては、特に限定はされず、鉄、フェライト、マグネタイト等の磁性体粒子よりなる

No.	E	F	G
架橋剤有無	○	○	○
粒径	100	50	180
流出開始温度	300	265	220

有機微粒子は、全てモノマーとしてメタアクリル酸メチルを用いたラジカル重合体である。200℃以上の流出開始温度を得るために、架橋剤を加え、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレートを加えた。

【0033】(定着装置) 定着ローラとして、径60mmで表面をLTV層(低温反応型のシリコーンゴム層)で形成した中空のアルミローラを用い、圧着ローラとして径60mmで表面をHTV層(高温反応型のシリコーンゴム層)で形成した中空のアルミローラを用い、両ローラ中央部に600ワットのハロゲンランプヒータを設けた構成とし、定着ローラにオイル塗布ローラ、クリーニングローラ、オイル規制ボードを付設した図1に示す構成の装置に改造した。また、定着ローラ温度を180℃に設定し、こ

キャリア、磁性体粒子表面を樹脂で被覆してなるコーティングキャリア、バインダー樹脂中に磁性体粒子を分散含有させてなる磁性体分散型キャリア等を用いることができる。また、被覆樹脂としては、スチレン・アクリル系共重合体、シリコーン系樹脂、弗素系樹脂等を用いることができる。

【0028】

【実施例】実施例により本発明を具体的に説明する。

【0029】本実施例及び比較例に用いる各種素材は下記の通りである。

【0030】(バインダ)

バインダA: ポリエステル樹脂

バインダB: スチレンアクリル共重合体樹脂

(顔料)

イエロー顔料: C. I. Pig. YELLOW17

マゼンタ顔料: C. I. Pig. RED122

シアン顔料: C. I. Pig. BLUE15:3

(キャリア) 平均粒径48μmの球形フェライト粒子にスチレン・アクリル樹脂を被覆したキャリア

(外添剤)

無機微粒子: A-75nm, B-30nm, C-16nm, D-160nm

ただし、上記のものは全てヘキサメチルジシラザンで疎水処理されたシリカを用いた。

【0031】有機微粒子は、下記のものを使用した。

【0032】

H	I	
×	○	
100	300	(nm)
150	245	(℃)

れを用いた。

【0034】実施例-1

バインダA100部にシアン顔料3.5部加えたものを、熔融混練、粉碎、分級し、重量平均粒子径を8.5μmの樹脂粒子としたものに、外添剤Aと外添剤Eを、それぞれ樹脂粒子100部に対して、1.0部、1.0部添加・混合してトナーを得た。

【0035】実施例-2、3、4、5及び比較例のについても同様に処理を行い、それぞれの現像剤を得た。詳細は表1に示す。

【0036】

【表1】

諸元 事例	バインダー	外添剤 無機微粒子	有機微粒子
実施例1	A	A	E
実施例2	B	A	E
実施例3	A	B	E
実施例4	A	A	F
実施例5	A	A	G
比較例(1)	A	A	無し
比較例(2)	A	無し	E
比較例(3)	A	C	E
比較例(4)	A	D	E
比較例(5)	A	A	H
比較例(6)	A	A	I

【0037】：評価結果：それぞれのトナーをトナー濃度7%でキャリアと混合して現像剤を得、これを用いて、コニカ9028改造機（定着の改造）を用いて3万枚の連続コピー試験により評価した。評価は、初期と3万枚

後の帯電量変化、現像トナー量変化、転写率変化、静電オフセットの有無により行った。結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

特性 事例	帯電量 変化率	現像トナー量		転写率		静電オフセット 有無
		初期	3万枚	初期	3万枚	
実施例1	94.1	1.01	0.97	94.5	92.0	○
実施例2	87.8	0.97	0.95	90.0	92.3	○
実施例3	85.8	0.96	0.83	95.0	87.2	○
実施例4	90.5	0.93	0.86	97.0	85.2	○
実施例5	82.0	0.98	0.84	92.7	86.6	○
比較例(1)	50.1	0.86	0.39	87.6	51.0	○
比較例(2)	87.9	0.88	0.35	79.1	50.7	○
比較例(3)	53.1	0.87	0.39	85.6	51.0	○
比較例(4)	44.9	0.88	0.35	90.1	51.2	○
比較例(5)	50.0	0.86	0.28	85.1	42.0	×
比較例(6)	32.0	0.81	0.42	81.3	52.9	○

【0039】（註） 帯電量変化率は、初期の帯電量を100としたときに、3万枚後の帯電量の割合を表したものの

現像トナー量は、単位面積（1cm²）あたりに現像されたトナーの重さ（mg）を表したものの

【0040】

【発明の効果】本発明の構成によれば、帯電性が安定し、現像性及び転写性も良好である。かつ静電オフセットが起らない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる定着装置の概要図

【符号の説明】

- 1 ハロゲンヒータランプ
- 2 中空アルミローラ
- 3 LTV層
- 4 HTU層
- 5 オイル塗布ローラ
- 6 クリーニングローラ
- 7 オイル供給ローラ
- 8 オイル規制ブレード

9 シリコンオイル

9

【図1】

